ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 AVRIL 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Production expérimentale de* Linaria Toutoni *A. Chev., décrit comme mutation de* Linaria Cymbalaria (*L.*) *Miller*. Note de M. **Marin Molliard**.

M. J.-B. Touton a présenté à la Société de Mayenne-Sciences, dans la séance d'octobre 1936, une forme de Cymbalaire présentant de profondes modifications par rapport au type normal; tous les organes étaient plus ou moins transformés et, pour ne parler que de feuille caulinaire, le limbe cordé, à 3-5 lobes peu accentués, devenait trilobé ou même trifoliolé et prenait fréquemment un contour tricuspide et sagitté. Notre Confrère M. A. Chevalier, qui rédigeait à ce moment une étude d'ensemble relative aux espèces élémentaires du genre *Cymbalaria* (¹), eut aussitôt communication de la trouvaille de M. Touton et établit la diagnose de cette forme remarquable, qu'il dédia à son collecteur.

Depuis l'époque où il a rencontré la nouveauté très frappante qui va nous occuper, M. Touton en a poursuivi et complété l'étude au point de vue des modifications morphologiques (²); il a pu surtout établir qu'on se trouve en présence d'une variation héréditaire, le type normal ne réapparaissant que dans une très faible proportion; d'autre part la transformation est apparue de façon brusque, et l'auteur conclut en conséquence qu'on est en présence d'un phénomène de mutation. Quant à la cause qui détermine l'apparition de la forme nouvelle, M. Touton se borne à émettre un certain nombre d'hypothèses et c'est l'une d'entre elles qui m'a amené aux résultats que je rapporte dans cette Note. La localité où la plante a été découverte est située à Laval et constituée par un mur vétuste qui retient en arrière une terrasse où parviennent des eaux résiduelles; « il n'est pas invraisemblable de supposer » écrit l'auteur « que les eaux usées, ménagères ou autres, puissent être jetées sur cette terrasse et atteindre

---

(¹) A. Chevalier, *Bull. Soc. Bot. de Fr.*, **83**, 1936.

(²) *Rev. gén. Botan.*, **52**, 1940, p. 161.

par infiltration les racines des *Cymbalaires* qui garnissent l'autre face du mur ». Si le fait se vérifiait, nous nous trouverions en présence d'une forme d'origine écologique et j'ai cru intéressant d'aborder le problème qui se pose et d'étudier les formes qui sont susceptibles de se produire chez la Cymbalaire sous l'intervention de substances chimiques définies. Mais, pour servir en quelque sorte de préface à une telle étude, je me suis tout d'abord adressé à une substance dont de nombreuses recherches récentes ont mis en évidence le pouvoir morphogène très spécial, la colchicine, et c'est uniquement ce qui a trait aux résultats que j'ai obtenus avec cet alcaloïde que je rapporte brièvement ici.

Deux sortes de graines de Cymbalaire ont été ensemencées en pots sur terreau; les unes (A) provenaient de plantes appartenant au type normal, les autres (B) avaient été récoltées en 1938 par M. Touton sur des individus mutés; à côté de ces graines, ensemencées sans avoir subi de traitement préalable, on faisait germer, dans un troisième pot (C), des graines de la Cymbalaire ordinaire, après les avoir mises à tremper deux jours dans une solution aqueuse de colchicine à 0,2 %.

Les plantules obtenues en (A) ont présenté la forme type, celles des pots (B) ont reproduit la mutation si caractéristique de *Linaria Toutoni*, avec ses feuilles tricuspides; le caractère s'est donc bien comporté comme transmissible, comme dans les cultures faites par M. Touton.

Mais c'est pour le lot (C) que le résultat a été particulièrement inattendu, les graines y ayant donné naissance à des plantules en tout semblables à celles qui proviennent des graines de *Linaria Toutoni*; l'identité morphologique présentée par les plantes obtenues en (B) et (C) était telle que j'ai pu croire tout d'abord à quelque erreur qui se serait glissée dans ces premières cultures; mais j'ai répété et varié l'expérience qui m'a toujours donné les mêmes résultats. La mutation observée dans la nature s'est donc trouvée réalisée dans mes cultures par l'action de la colchicine, et ce fait donne à penser que c'est une substance chimique, ayant la même action morphogénique que l'alcaloïde utilisé, qui est intervenue pour créer la station de Laval.

La forme très spéciale de Linaire que nous considérons mérite le nom de *mutation*, en raison de son apparition brusque et de son caractère héréditaire, mais le milieu intervient pour la produire, et nous pourrions conclure brièvement que nous nous trouvons en présence d'une *mutation lamarckienne* si les deux mots, par ailleurs contradictoires, ne juraient pas d'être accolés. La nouvelle forme provoquée par un poison rentre dans le domaine de la pathologie, et l'on peut se demander si l'hérédité des caractères morphologiques ainsi acquis n'est pas limitée, comme les travaux qui ont trait à l'action de la colchicine paraissent l'indiquer, et si cette hérédité ne se confond pas dans le temps avec la persistance à l'intérieur du protoplasme de la matière active; ce serait alors la cause agissante elle-même, le milieu, qui serait transmissible pendant un certain nombre de générations.

GÉODÉSIE. — *Déterminations de la Pesanteur dans le Massif Central.* Note de M. Pierre Lejay.

Station.	Longitude.	Latitude.	Altitude.	Date.	g.	g_0.	g''_0.	γ'_0.	$g_0-\gamma'_0$.	$g''_0-\gamma'_0$.
	° ′	° ′	mètres	1943	gals	gals	gals	gals	10^{-4} gals	10^{-4} gals
Le Châtelard	4.45,5	45.43,9	298	14 mai	980,618	–	–	–	–	–
Andrézieux	4.14,1	45.31,6	369	–	,5640	980,6780	980,6360	980,6770	+ 10	—410
St-Hilaire	4. 3,8	45.20,4	680	–	,4790	,6890	,6120	,6595	+295	—475
St-Maurice-de-Lignon	4. 8,5	45.13,5	760	15 »	,4545	,6890	,6030	,6495	+395	—465
Blavozy	3.58,2	45. 3,7	672	15 »	,4520	,6595	,5835	,6350	+245	—515
Vals	3.52,6	45. 1,8	647	16 »	,4460	,6455	,5765	,6320	+135	—555
Les Ternes	3.43,1	45. 4,1	880	–	,4075	,6790	,5795	,6355	+435	—560
Vissac	3.36,1	45. 6,1	769	–	,4520	,6895	,6025	,6385	+510	—360
Pinols	3.24,6	45. 3,2	1016	–	,3925	,7060	,5910	,6340	+720	—430
Refuge-de-la-Margeride	3.11,9	45. 3,7	1063	–	,3820	,7100	,5900	,6350	+750	—450
St-Flour	3. 5,5	45. 2,1	880	18 »	,4090	,6805	,5810	,6325	+480	—515
Pont-de-Rochebrune	2.56,2	44.57,2	880	18 »	,3985	,6700	,5705	,6255	+445	—550
Pierrefort	2.50,1	44.55,4	910	18 »	,3925	,6735	,5705	,6225	+510	—520
Ste-Geneviève	2.44,4	44.48,8	766	18 »	,4020	,6385	,5515	,6125	+260	—610
Raulhac	2.39,3	44.54,0	745	18 »	,4275	,6575	,5730	,6205	+370	—475
Aurillac	2.27,0	44.55,9	620	19 »	,4600	,6515	,5810	,6230	+285	—420
La Roquebrou	2.11,4	44.57,9	450	19 »	,4830	,6220	,5710	,6260	— 40	—550
Le Rouget	2.13,3	44.51,2	590	19 »	,4565	,6325	,5660	,6160	+165	—500
Sousceyrac	2. 2,1	44.52,4	549	19 »	,4645	,6340	,5720	,6180	+160	—460
St-Céré	1.53,3	44.51,6	148	20 »	,5590	,6045	,5880	,6165	—120	—285
Gramat	1.43,7	44.46,7	310	20 »	,5295	,6250	,5900	,6095	+155	—195
Theminettes	1.50,9	44.43,5	341	20 »	,5165	,6220	,5830	,6045	+175	—215
Grèzes	1.49,0	44.37,7	298	20 »	,5220	,6140	,5800	,5960	+180	—160
Sauliac	1.44,8	44.32,1	157	20 »	,5400	,5885	,5705	,5875	+ 10	—170
St-Géry	1.36,2	44.28,0	133	–	,5425	,5835	,5685	,5810	+ 25	—125
Cahors	1.26,6	44.26,9	125	22 »	,5475	,5860	,5720	,5795	+ 65	— 75
L'Hospitalet	1.24,3	44.21,6	300	24 »	,5010	,5935	,5595	,5715	+220	—120
Castelnau	1.21,3	44.16,2	225	24 »	,5020	,5715	,5460	,5635	+180	—175
Molières	1.21,7	44.11,7	180	24 »	,5080	,5635	,5430	,5565	+ 70	—135
Lafrançaise	1.14,4	44. 7,7	186	24 »	,4975	,5550	,5340	,5505	+ 45	—165
Toulouse	1.27,8	43.36,7	196	25 »	,4370	–	–	–	–	–
Montaigut	1.13,8	43.41,7	124	26 »	,4695	,5080	,4935	,5115	— 35	—180
Lagraulet-St-Nicolas	1. 5,7	43.48,0	189	26 »	,4635	,5220	,5005	,5210	+ 10	—205
Mas Grenier	1.11,9	43.53,2	93	26 »	,4855	,5145	,5035	,5290	—145	—255
Fourquet	0.59,7	44.10,3	79	26 »	,5165	,5410	,5320	,5545	—135	—225
Lauzerte	1. 8,8	44.15,3	109	26 »	,5175	,5510	,5390	,5620	—110	—230
Montaigu-de-Quercy	1. 1,2	44.20,6	165	26 »	,5015	,5525	,5335	,5700	—175	—365
Sauzet	1.15,2	44.25,2	289	26 »	,4930	,5820	,5495	,5770	+ 50	—275
Cahors	1.26,6	44.26,9	125	27 »	,5475	,5860	,5720	,5795	+ 65	— 75
Rostassac	1.16,8	44.31,7	130	28 »	,5495	,5895	,5750	,5870	+ 25	—120
Villefranche-en-Périgord	1. 4,5	44.37,8	213	28 »	,5340	,5995	,5755	,5960	+ 35	—205
Monpazier	0.53,8	44.40,9	190	28 »	,5385	,5970	,5755	,6005	— 35	—250
Villeréal	0.44,7	44.38,2	98	28 »	,5540	,5840	,5730	,5965	—125	—235
Monbahus	0.32,7	44.32,8	148	28 »	,5360	,5815	,5650	,5885	— 70	—235
Eymet	0.24,0	44.40,1	53	29 »	,5610	,5775	,5715	,5995	—220	—280
Issigeac	0.36,6	44.43,9	109	29 »	,5560	,5895	,5775	,6050	—155	—275
Beaumont	0.46,1	44.46,2	141	29 »	,5570	,6005	,5845	,6085	— 80	—240
Veyrines	0.45,9	44.59,3	220	29 »	,5660	,6340	,6090	,6285	+ 55	—195
Thenon	1. 4,2	45. 8,4	245	29 mai	980,5775	980,6530	980,6255	980,6420	+110	—165
Sarlat	1.12,7	44.53,5	187	30 »	,5665	,6240	,6030	,6195	+ 45	—165
Montignac	1. 9,5	45. 3,9	79	31 »	,6040	,6285	,6195	,6350	— 65	—155
Larche	1.24,6	45. 7,5	95	31 »	,6050	,6345	,6235	,6405	— 60	—170
Brive	1.31,8	45. 9,6	114	1er juin	,6065	,6415	,6290	,6440	— 25	—150

Station.	Longitude.	Latitude.	Altitude.	Date.	g.	g_0.	g_0	γ'_0.	$g_0-\gamma'_0$.	$g_0-\gamma'_0$.
	° ′	° ′	mètres	1943	gals	gals	gals	gals	10^{-4} gals	10^{-4} gals
Varetz	1.27,0	45.11,5	110	1 »	,6120	,6460	.6335	,6465	— 5	—130
Ayen	1.19,4	45.15,0	301	–	,5795	,6725	,6385	,6520	+205	—135
Excideuil	1. 3,0	45.20,3	170	–	,6215	,6740	,6545	,6600	+140	— 55
Thiviers	0.55,4	45.25,2	249	2 »	,6020	,6790	,6505	,6675	+115	—170
Agonac	0.45,0	45.17,7	140	–	,6010	,6440	,6285	,6560	—120	—275
Brantôme	0.39,2	45.22,2	104	2 »	,6140	,6460	,6345	,6630	—170	—285
Cote 318	0.49,8	45.31,2	309	–	,5875	,6830	,6480	,6765	+ 65	—285
Châlus	0.58,7	45.39,3	379	–	,5920	,7090	,6660	,6885	+205	—225
Aixe	1. 7,7	45.47,7	229	–	,6325	,7030	,6770	,7010	+ 20	—240
Limoges	1.15,8	45.50,0	260	3 »	,6270	,7070	,6780	,7045	+ 25	—265
Bessines	1.21,9	46. 6,3	336	–	,6235	,7270	,6890	,7290	— 20	—400
St-Benoit-du-Sault	1.23,6	46.26,8	216	–	,6915	,7580	,7335	,7600	— 20	—265
Eguzon	1.36,2	46.27,6	151	–	,7035	,7500	,7330	,7610	—110	—280
Dun-le-Palleteau	1.40,0	46.18,3	366	–	,6435	,7565	,7150	,7470	+ 95	—320
Bénévent-l'Abbaye	1.37,8	46. 7,2	475	4 »	,6090	,7555	,7020	,7305	+250	—285
Montrollet	0.53,8	45.59,0	295	5 »	,6315	,7225	,6890	,7180	+ 45	—290
Confolens	0.40,4	46. 0,9	129	–	,6675	,7075	,6925	,7210	—135	—285
L'Isle-Jourdain	0.40,9	46.14,2	135	–	,7155	,7570	,7420	,7410	+160	+ 10
Bussières	0.54,1	46.13,9	230	–	,6890	,7600	,7340	,7405	+195	— 65
Magnac-Laval	1. 9,5	46.13,0	228	–	,6720	,7425	,7165	,7390	+ 35	—225
Thouron	1.13,2	45.59,9	380	–	,6120	,7295	,6860	,7195	+100	—335
Limoges	1.15,6	45.50,0	260	6 »	,6270	,7070	,6780	,7045	+ 25	—265
Pont-du-Dognon	1.30,4	45.56,3	280	7 »	,6310	,7175	,6855	,7135	+ 40	—280
Cheissoux	1.39,6	45.49,9	375	7 »	,6060	,7220	,6795	,7045	+175	—250
Limoges	1.15,6	45.50,0	260	10 juill.	,6270	,7070	,6780	,7045	+ 25	—265
Bonlieu	2.18,5	46. 5,6	423	11 »	,6070	,7375	,6895	,7280	+ 95	—385
Limoges	1.15,6	45.50,0	260	12 »	,6270	,7070	.6780	,7045	+ 25	—265
Linards	1.32,3	45.42,0	407	–	,5900	,7155	,6695	,6925	+230	—230
Chamberet	1.43,0	45.35,2	459	–	,5595	,7010	,6490	,6825	+185	—335
Monedières	1.50,5	45.28,4	897	–	,4590	,7360	,6345	,6720	+640	—375
Seilhac	1.42,1	45.22,4	450	–	,5600	,6990	,6480	,6630	+360	—150
Voutezac	1.26,3	45.17,6	223	–	,6045	,6735	,6480	,6560	+175	— 80
Beaulieu	1.50,3	44.58,7	149	14 »	,5725	,6185	,6015	,6275	— 90	—260
Eglise de Glony	2. 0,3	45. 8,0	208	–	,5575	,6215	,5980	,6415	—200	—435
St-Chamant	1.53,8	45. 7,6	206	–	,5675	,6310	,6080	,6410	—100	—330
La Grafoulière	1.46,5	45. 6,4	545	–	,4995	,6675	,6070	,6390	+285	—320
St-Denis	1.39,6	44.56,3	130	–	,5775	,6175	,6030	,6240	— 65	—210
Rocamadour	1.37,2	44.48,0	170	15 »	,5535	,6060	,5865	,6115	— 55	—250
Miers	1.42,4	44.51,1	352	–	,5260	,6345	,5950	,6160	+185	—210
Labastide-Murat	1.34,1	44.38,9	448	16 »	,4925	,6310	,5800	,5975	+330	—180

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Henri Dulac** est élu Correspondant pour la Section de Géométrie en remplacement de M. *Georges Giraud*, décédé, et M. **Gustave Nicolas**, Correspondant pour la Section de Botanique, en remplacement de M. *Clodomir Houard*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Union géodésique et géophysique internationale. Comité national français.

Section d'Hydrologie scientifique. *Commission du Bassin de la Seine*. Cahier n° 3 : *Travaux de la rubrique Biologie pour* 1943.

Memorias del Instituto geologico y minero de Espana. La Cordillera del Rif, par PAUL FALLOT et AUGUSTIN MARIN. Tomes I, II et Atlas.

M. **EMMANUEL FAURÉ-FRÉMIET** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Anatomie et Zoologie, par la mort de M. *Louis Bouvier*.

OPTIQUE. — *Effet de l'élargissement Doppler sur les interactions entre les atomes et le rayonnement au voisinage de la résonance.* Note de M. **ROBERT LENNUIER**.

Considérons un atome plongé dans un rayonnement incident dont les fréquences appartiennent à une étroite bande spectrale de largeur $\Delta\nu'$ entourant la fréquence ν'; désignons par ν_0 la fréquence centrale d'une raie de résonance de cet atome et par $\gamma/2\pi$ la largeur naturelle de cette raie; nous supposerons $|\nu'-\nu_0| \ll \nu'+\nu_0$ et, pour la commodité du raisonnement, $\Delta\nu' \sim \gamma/2\pi$. La probabilité pour que l'atome absorbe un quantum de la bande $\Delta\nu'$ est proportionnelle à

$$\frac{\Delta\nu'}{(\nu'-\nu_0)^2+\dfrac{\gamma^2}{16\pi^2}}.$$

En fait, dans toute expérience réelle, les atomes éclairés sont soumis à l'agitation thermique; l'effet Doppler qui en résulte substitue à la fréquence centrale ν_0 des fréquences propres apparentes ν. Nous supposerons qu'aucune autre cause d'élargissement n'existe (cas d'une vapeur métallique à très basse pression). Si à un instant donné il y a ΔN atomes possédant, par rapport au rayonnement incident, une fréquence propre apparente comprise dans un intervalle étroit ν, $\nu+\Delta\nu$, la probabilité pour que l'un quelconque de ces ΔN atomes absorbe un photon est proportionnelle à

$$\frac{\Delta N.\Delta\nu'}{(\nu'-\nu)^2+\dfrac{\gamma^2}{16\pi^2}}.$$

La théorie de l'effet Doppler donne

$$\Delta N = 2\sqrt{\frac{\log 2}{\pi}}\,N\,\Delta\nu_D\, e^{-\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D}\right]^2\log 2}\,\Delta\nu,$$

où $\Delta\nu_D$ est la largeur Doppler correspondant à la température de la vapeur. La probabilité pour que l'absorption fasse intervenir une fréquence propre apparente ν est donc proportionnelle à $y(\nu).\Delta\nu.\Delta\nu'$, où

$$(1)\qquad y(\nu) = \frac{e^{-\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D}\right]^2\log 2}}{(\nu'-\nu)^2+\dfrac{\gamma^2}{16\pi^2}}.$$

Il est commode de poser

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\log 2}; \qquad \omega' = \frac{2(\nu' - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\log 2}; \qquad a = \frac{\gamma}{2\pi.\Delta\nu_D}\sqrt{\log 2}.$$

A un facteur constant près, (1) devient alors

$$Y(\omega) = \frac{e^{-\omega^2}}{(\omega' - \omega)^2 + a^2}. \tag{2}$$

Dans les cas usuels $[\Delta\nu_D \gg (\gamma/2\pi)]$, a est très petit; la vapeur de mercure à 20°C. par exemple, donne, pour le niveau $^3P_1$, $a = 0,0012$.

Lorsque $\omega' > 2$ (soit $|\nu' - \nu_0| > 1,2\,\Delta\nu_D$), hypothèse que nous supposerons toujours réalisée dans ce qui suit, la fonction $Y(\omega)$ possède deux maxima séparés par un minimum qui devient pratiquement nul dès que $\omega' > 2,6$. Autour du premier maximum le profil de $Y(\omega)$ se rapproche d'un profil Doppler de largeur $\Delta\omega_D = 1,66$; l'abscisse $\omega_1 = (\omega'/2) - (1/2)\sqrt{\omega'^2 - 4}$ de ce maximum est telle que $\omega_1 < (\Delta\omega_D/2)$. Le second maximum possède une abscisse qui coïncide, à moins de $a/10$ près, avec ω'; le profil que présente $Y(\omega)$ autour de ce maximum est très sensiblement celui d'une raie naturelle de largeur $2a$; il est donc très aigu.

Physiquement ces propriétés signifient que les fréquences ν jouant le rôle de fréquences propres des atomes par rapport aux fréquences incidentes ν', se répartissent en deux groupes bien distincts :

a. Les fréquences ν_1 qui entourent, sur une largeur de l'ordre de $\Delta\nu_D$, le premier maximum de $y(\nu)$; *elles sont toujours différentes de* ν', *et l'écart* $|\nu_1 - \nu'|$ *est très grand devant la largeur naturelle* $\gamma/2\pi$.

b. Les fréquences qui entourent, sur une largeur de l'ordre de $\gamma/2\pi$, le second maximum de $y(\nu)$; ***elles coïncident, à l'ordre de*** γ ***près, avec les fréquences incidentes*** ν'; il y a résonance, au sens propre du terme, entre les atomes correspondant à ce cas et le rayonnement incident.

L'importance relative de chacun de ces deux modes d'interaction varie avec ν'; la comparaison des aires limitées respectivement par les deux maxima de $Y(\omega)$ permet de suivre cette variation; dans un cas concret on doit tenir compte des contributions de tous les intervalles $\Delta\nu'$ dont se compose le rayonnement incident utilisé. Lorsque celui-ci présente un spectre continu renversé autour de la raie de résonance ν_0 sur une largeur 2ε par absorption préalable, ce qui correspond aux expériences décrites dans une précédente Note [1], on trouve que, tant que $\varepsilon \lesssim 2,8\,(\Delta\nu_D/2)$, c'est l'interaction du type (*b*) qui domine; son importance diminue lorsque ε croît, et elle est du même ordre que celle de l'interaction (*a*) lorsque ε passe de $3(\Delta\nu_D/2)$ à $3,5(\Delta\nu_D/2)$ environ; enfin, au delà de $[\varepsilon > 3,8(\Delta\nu_D/2)]$, l'interaction (*a*) devient prédominante.

---

(1) R. Lennuier, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 617.

Ces considérations nous paraissent expliquer les résultats expérimentaux exposés dans la Note à laquelle nous venons de faire allusion; l'interaction du type (b) s'identifie avec celle qui possède, dans nos expériences, une durée moyenne de 10^{-7} sec; c'est un cas de résonance pure, réalisé sur des fréquences ν' très différentes de ν_0 grâce à l'élargissement Doppler; l'interaction du type (a) s'identifie avec celle qui possède, dans nos expériences, une durée moyenne variable et bien plus courte ($2,5.10^{-10}$ sec. par exemple); il semble que ce soit déjà une diffusion Rayleigh (on a en particulier $P'_0 = 1$), mais l'expérience nous apprend en outre que, si près de la résonance proprement dite, la durée de l'interaction n'est pas nulle et décroît à mesure qu'on s'écarte du centre; cette propriété est peut-être un aspect de la quatrième relation d'incertitude de Heisenberg, liée au fait qu'il n'est pas possible d'attribuer à l'atome, durant l'interaction du type (a), une énergie définie avec une précision supérieure à l'ordre de grandeur de $h|\nu' - \nu_1|$; on aurait alors $\tau' \sim (1/|\nu' - \nu_1|)$; dans l'interaction du type (b) au contraire, on peut dire, suivant une remarque classique, que l'incertitude sur l'énergie de l'atome n'est que de l'ordre de $h(\gamma/2\pi)$, de sorte que $\tau \sim (1/\gamma)$.

ONDES ÉLECTRIQUES. — *Spectre de haute et de basse fréquence et structure du caoutchouc.* Note de MM. **Pierre Girard** et **Paul Abadie**, présentée par M. Aimé Cotton.

Sous l'action d'un champ électrique alternatif, une feuille de caoutchouc présente, en fonction de la fréquence, une variation de son angle de pertes et de sa constante diélectrique, sa conductibilité restant négligeable même aux basses fréquences. La différence essentielle par rapport aux liquides cristalloïdes que nous avons étudiés jusqu'ici, c'est qu'au lieu d'une seule courbe d'absorption, et d'une seule courbe de dispersion, s'étalant sur une gamme étroite de fréquences, nous avons à faire à une suite de courbes s'étendant considérablement vers les basses fréquences. Cependant, les relations entre l'absorption et la dispersion restent les mêmes que dans le cas des liquides cristalloïdes, en sorte qu'on peut ici encore, pour expliquer les pertes, invoquer la polarisation d'orientation et conserver le schéma qualitatif d'oscillateurs dipolaires qui suivent, avec un certain déphasage, les alternances du champ. Mais ces oscillateurs, au lieu d'être d'un seul type et identiques entre eux, sont ici des chaînes de polyisoprène différant par leurs longueurs et par suite par leurs temps de relaxation. A cette diversité de dipôles correspond la multiplicité des courbes successives (nous avons surtout utilisé, pour l'établissement du spectre, les courbes d'absorption). Ces courbes diffèrent par leur position sur l'abscisse fonction des dimensions des dipôles, par leur hauteur fonction de leur concentration et par leur forme. Lorsque, pour un groupe de dipôles caractérisé par un temps de relaxation moyen, les longueurs des chaînes et les temps de

relaxation varient très progressivement d'un dipôle à l'autre, les résultantes des différentes courbes d'absorption correspondant aux différents dipôles se fusionnent en une seule aplatie et étalée. Au contraire, pour un groupe de dipôles homogènes, identiques ou presque identiques entre eux, on a une courbe en cloche.

La figure 1 donne, en fonction des longueurs d'onde (échelle logarithmique),

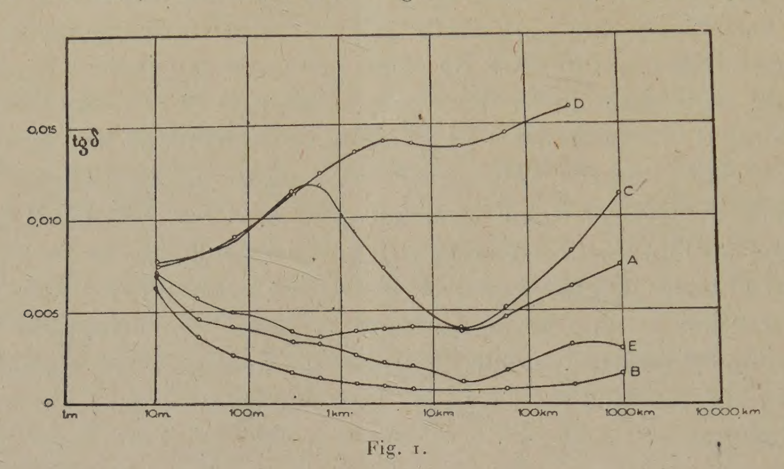


Fig. 1.

les angles de pertes de cinq caoutchoucs non vulcanisés préparés par l'Institut Français du Caoutchouc et différant entre eux par leurs propriétés mécaniques ou diélectriques. Avec ces cinq spécimens furent constitués des condensateurs de capacité différente suivant la région des λ que nous voulions étudier.

A, B et E présentent une résistance à la rupture voisine (180 kg/cm en moyenne) et sont de bons diélectriques, surtout B, entre 100^{m} et 1000^{km}. C au contraire est un mauvais diélectrique et sa résistance à la rupture est faible (80 kg/cm). D est également un mauvais diélectrique, mais sa résistance à la rupture atteint 230 kg/cm. Parallèlement on voit que les spectres de A, B et E se ressemblent et sont caractérisés, surtout celui de B, par une répartition, suivant une variation très continue, des longueurs de chaînes et des temps de relaxation autour d'une valeur moyenne. Au contraire, les spectres de C et D diffèrent des spectres de A, B, E et diffèrent entre eux. Pour C, les longueurs de chaînes se répartissent en deux groupes homogènes et bien distincts : le groupe des chaînes courtes vers les courtes λ et le groupe des chaînes longues vers les grandes λ, les temps de relaxation moyens de l'un et l'autre groupe différant considérablement entre eux.

D a la double caractéristique de présenter une haute concentration en assez longues et longues chaînes et une variation continue des longueurs de chaînes.

La température et la vulcanisation modifient considérablement le spectre du caoutchouc. Nous reproduisons seulement ici (*fig.* 2) l'effet de la vulcanisation. L'ensemble du spectre est déplacé vers les grandes λ (accroissement

du coefficient de frottement). L'introduction avec les ponts de soufre d'un moment permanent supplémentaire (1,58 Debye) modifie différemment la partie droite et la partie gauche du spectre. A droite on peut supposer que les longues chaînes de polyisoprène reliées par les ponts de soufre constituent une

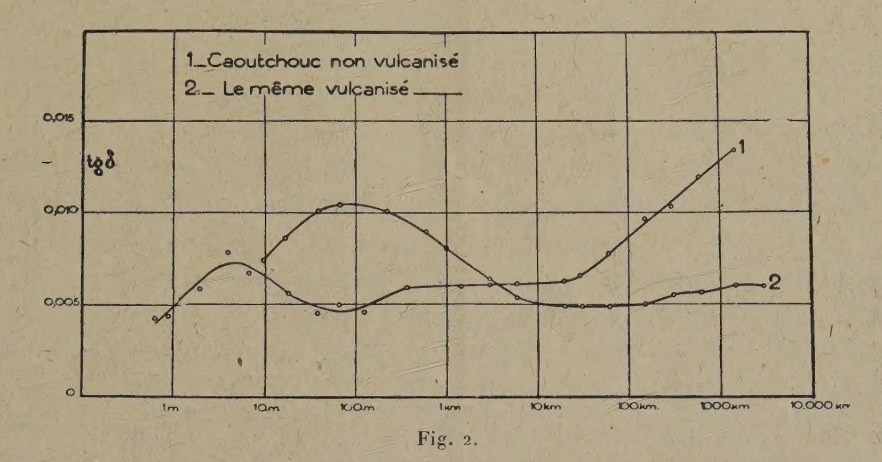


Fig. 2.

sorte de réseau. Les mouvements de libration des dipôles dans le champ alternatif s'en trouvent fortement *empêché*, d'où l'abaissement des pertes malgré l'apport d'un moment permanent supplémentaire.

A gauche, les chaînes courtes de polyisoprène qui ont fixé du soufre formeraient des dipôles libres non reliés entre eux. L'oscillation dans le champ alternatif ne serait pas gênée. L'apport d'un moment permanent supplémentaire augmente la perte.

Ainsi du spectre d'absorption se déduit une structure caractéristique des qualités mécaniques et diélectriques du caoutchouc.

EFFET RAMAN. — *Spectres de vibration des carbonates orthorhombiques naturels : Étude expérimentale de l'aragonite*. Note de Mlle **Lucienne Couture**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons étudié (¹) l'effet Raman d'un cristal d'aragonite dans les six cas d'observation possibles. Soient Ox la direction du faisceau incident, Oy celle du faisceau diffusé, Oz la direction perpendiculaire à Ox et à Oy. On a, dans les différents cas, pour l'orientation des axes du cristal relativement aux axes fixes dans l'espace :

Cas... 1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ox Oy Oz	Ox Oy Oz	Ox Oy Oz	Ox Oy Oz	Ox Oy Oz	Ox Oy Oz
OZ OX OY	OZ OY OX	OX OZ OY	OY OZ OX	OX OY OZ	OY OX OZ

(¹) Pour l'étude théorique, voir *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 644.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Fréquence en cm⁻¹.	Intensité relative.	Polarisation. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	Type.
113.......	–	–	–	–	–	∞	–	B_{1g} ou B_{2g}
146,0......	2	0	0	0	0	–	–	A_{1g}
154,7......	10	∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}
183........	1	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}
193........	0,5	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}
208,5......	4	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}
216,6......	1	0	0	–	0	–	–	A_{1g}
222........	–	–	–	–	–	∞	∞	B_{1g}
250........	0,6	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}
263........	0,6	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}
276........	0,5	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}
287........	–	0	0	–	0	–	–	A_{1g}
702,9......	1	0 (702,9 et 707,0)	0 (702,9 et 707,0)	∞	∞	∞	∞	B_{1g}
707,0......	1			0	0	–	–	A_{1g}
1087,1......	15 ou 4	0	0	∼0,3	∼0,3	∼0,3	∼0,3	A_{1g}
1464,2......	0,3	non étudiés.		∞	0? (1464,2 et 1466,1)	∞	0? (1464,2 et 1466,1)	B_{1g} ou B_{2g}
1466,1......	0,4	»	»	0		–		A_{1g}

Les résultats obtenus en infrarouge, par Liebisch et Rubens ([2]) pour les basses fréquences et par Nyswander ([3]) pour les fréquences de vibrations internes des ions CO^3, sont donnés dans le tableau suivant :

Direction du moment.	Fréquences en cm⁻¹.							Type.
OX..............	(100)	(200)	274	706	–	1573	1493	B_{3u}
OY..............	114	(200)	294	712	–	1504		B_{2u}
OZ..............	118	(200)	274	712	866	–		B_{1u}

Interprétation des résultats expérimentaux. — I. *Vibrations externes.* — On trouve au total : 3 A_{1g}, 3 B_{1g}, une raie de type douteux B_{1g} ou B_{2g}, 1 B_{2g} et 4 B_{3g}. Les deux raies fortes de types B_{2g} (154,7 cm⁻¹) et B_{3g} (208,5 cm⁻¹) peuvent être attribuées aux librations actives des CO^3 autour d'axes contenus dans leur plan. La libration active autour de l'axe perpendiculaire à leur plan est probablement la vibration B_{1g} (193 cm⁻¹).

En infrarouge, le spectre comprend trois bandes fortes de types B_{3u}, B_{2u}, B_{1u}, de fréquences voisines et élevées (274, 294 et 274 cm⁻¹); on peut les attribuer aux vibrations d'antitranslation V_X, V_Y, V_Z.

II. *Vibrations internes* ([4]). — Vibration ν_1. Seule apparaît en Raman la raie

---

([2]) *Sitzungsber.*, Berlin, **12**, 1919, p. 198.

([3]) *Phys. Rev.*, **28**, 1909, p. 291.

([4]) Pour les prévisions théoriques, voir la dernière colonne du tableau, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 644.

de type A_{1g}. Son intensité varie suivant les cas d'observation. On trouve $\varepsilon_{XX} \neq \varepsilon_{YY}$ et $(\varepsilon_{XX}/\varepsilon_{ZZ})^2 \sim (15/4)$, valeur voisine de celle trouvée pour la raie correspondante de la calcite. La polarisation de cette raie présente les mêmes anomalies (encore inexpliquées) que dans la calcite ($\rho \sim 0,3$ dans le cas où l'axe OZ, perpendiculaire au plan des CO^3, est dans le plan perpendiculaire à la direction d'incidence, alors que la théorie donne $\rho = 0$ dans tous les cas). Les bandes I. R. de types B_{1u} et B_{2u} n'apparaissent pas.

Vibrations ν_2. Aucune raie n'apparaît sur nos clichés. Rasetti signale cependant une raie à 852,4 cm^{-1}. En I. R., une bande forte de type B_{1u} apparaît à 866 cm^{-1}; on voit aussi sur les courbes de Nyswander un maximum faible de type B_{2u} (848 cm^{-1}) non signalé par l'auteur.

Vibrations ν_3. Les raies de types B_{3g} et B_{2g} n'apparaissent pas. Les deux raies A_{1g}, $s(\sigma_X)$, et B_{1g}, $(a\sigma_X)$ présentent une différence de fréquence de 4 cm^{-1}. On met ainsi en évidence la cessation de dégénérescence due à l'abaissement de la symétrie de l'ion CO^3. En I. R., Nyswander signale deux bandes d'intensité moyenne de types B_{2u}, $s(\sigma_X)$, et B_{3u}, $a(\sigma_X)$, et une bande très faible de type B_{1u}, $s(\sigma_X)$. Les deux bandes de types B_{1u} et B_{2u}, correspondant à une même vibration interne $s(\sigma_X)$ de l'ion CO^3, ont même fréquence.

Vibrations ν_4. En Raman, il apparaît là encore un dédoublement dû à la cessation de dégénérescence. Une des raies correspond à la vibration A_{1g}, l'autre à une vibration B_{1g} ou B_{2g}. Pour les vibrations ν_4 comme pour les ν_3, la vibration $s(\sigma_X)$ de l'ion CO^3 a une fréquence supérieure à celle de la vibration $a(\sigma_X)$. En I. R., on observe une bande forte de type B_{2u} et une autre forte de type B_{3u} qui est double (ce dernier fait reste inexpliqué). La bande de type B_{1u} n'apparaît pas.

Conclusion. — D'une façon générale, on voit que les raies de Raman et les bandes I. R. correspondant à des coefficients mis entre parenthèses dans le tableau théorique, n'apparaissent pas ou apparaissent parfois faiblement en I. R. Cela montre que l'ion CO^3 est peu déformé à partir de la symétrie D_{3h}. Cependant, cette déformation est mise en évidence par la cessation de dégénérescence qui se retrouve en Raman pour les vibrations ν_3 et ν_4 de l'ion CO^3. Il lui correspond une différence de fréquence de l'ordre de quelques cm^{-1} qui n'a pu être mise en évidence que grâce à l'analyse de la lumière polarisée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Magnétochimie du mercure et de ses oxydes.*
Note de M. **Adolphe Pacault** et Mme **Nicole Pacault**.

La détermination des susceptibilités magnétiques est faite avec l'appareil utilisé par M. P. Pascal (1).

Les mesures sont relatives, le corps de référence étant l'eau de suscepti-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 25, 1912, p. 289.

bilité magnétique K_s 0,72.10^{-6}. On prend pour susceptibilité de l'air K + 0,029.10^{-6} et pour masse du mercure 200,61.

Mercure. — Le mercure utilisé pour la préparation des différents oxydes est bidistillé. Les mesures de susceptibilités ont donné $K_s(-0{,}162 \pm 0{,}003).10^{-6}$, ce qui correspond à une susceptibilité atomique $K_a(-32{,}5 \pm 0{,}6).10^{-6}$. Ce nombre est voisin de celui obtenu par M. Pascal ([2]), ($-33{,}4.10^{-6}$) et par M. Vogt ($-33{,}7.10^{-6}$). Il diffère notablement du nombre donné par MM. Owen et Honda ([3]) ($-30{,}12.10^{-6}$).

Oxydes mercuriques. — L'oxyde mercurique jaune est préparé par action de la potasse sur le chlorure mercurique et desséché sur l'acide sulfurique et sous vide. La susceptibilité spécifique K_s est $(-0{,}206 \pm 0{,}004).10^{-6}$. Sa susceptibilité moléculaire K_M est $(-44{,}6 \pm 0.9).10^{-6}$.

L'oxyde mercurique rouge résulte de la calcination du nitrate mercureux, préparé par action de l'acide nitrique sur le mercure à froid. Il est séché sur l'acide sulfurique et sous vide. Susceptibilité moléculaire de cet oxyde $K_M(-44{,}0 \pm 0{,}9).10^{-6}$. Susceptibilité spécifique $K_s(-0{,}203 \pm 0{,}004).10^{-6}$.

Les deux oxydes mercuriques jaune et rouge ont même susceptibilité. Il ne semble donc pas qu'il y ait là deux formes allotropiques. Les mesures magnétiques dans la limite de précision de ces mesures appuient fortement la thèse d'un seul et même oxyde mercurique.

Oxyde mercureux, Hg^2O. — L'oxyde mercureux a été préparé en précipitant, par la potasse, le nitrate mercureux déjà signalé. L'opération est faite dans un Dewar à la température de 0° C. Le précipité formé est noir. Il est lavé à l'eau glacée et séché sur l'acide sulfurique. Toutes ces opérations sont faites dans l'obscurité et la température ambiante n'a jamais excédé 12° C. Susceptibilité spécifique $K_s(0{,}183 \pm 0{,}004).10^{-6}$; moléculaire $K_M(-76{,}3 \pm 1{,}5).10^{-6}$.

L'oxyde mercureux est ensuite porté à une température de 100°, température dite *suffisante* pour le décomposer en un mélange de mercure et d'oxyde mercurique. La couleur passe du noir au brun. Une mesure de susceptibilité faite sur ce mélange donne pour $K_s(-0{,}186 \pm 0{,}04).10^{-6}$.

La susceptibilité spécifique du mélange est identique à celle de l'oxyde mercureux. D'autre part la susceptibilité moléculaire de l'oxyde mercureux est exactement la somme des susceptibilités moléculaires du mercure et de l'oxyde mercurique

$$(-32{,}5 \pm 0{,}6).10^{-6} + (-44 \pm 0{,}9).10^{-6} = (-76{,}5 \pm 1{,}5).10^{-6}.$$

L'analyse magnétochimique indique nettement qu'il faut considérer le précipité noir résultant de l'action de la potasse sur un sel mercureux comme un mélange équimoléculaire de mercure et d'oxyde mercurique.

([2]) Pascal, *Traité de chimie organique;* Grignard, *T. ii.*

([3]) Owen, *Ann. des Phys.*, 37, 1912, p. 657; Honda, *K. Ann. der Phys.*, **32**, 1910, p. 1025.

Dans ce mélange le mercure est très divisé, ce qui explique la couleur noire du précipité. Lorsqu'on comprime le mélange Hg—HgO, considéré comme oxyde mercureux, le mercure est exprimé et se rassemble en formant des zones brillantes. L'étude au microscope n'est pas moins significative et révèle des globules de mercure métallique.

Tout ceci est en parfait accord avec les observations chimiques des pharmaciens du XIXe siècle, Guibourg (4), Lefort (5) etc.

Les mercures noirs d'Hahneman et de Moscati sont des mélanges de mercure et d'oxyde mercureux. L'oxyde mercureux serait un oxyde de plus à rayer de la nomenclature chimique.

Une étude magnétochimique systématique des oxydes et des peroxydes est actuellement en cours.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mesure de la vitesse d'attaque d'un réseau cristallin au moyen des figures de corrosion.* Note de M. **Robert Delavault.**

La muscovite compacte, attaquée par l'acide fluorhydrique de densité 1,40 à l'ébullition, disparaît surtout par désagrégation, et cette opération ne peut définir une vitesse d'attaque. Un seul aspect du phénomène semble caractéristique de l'action du réactif sur le réseau en fonction du temps : c'est la vitesse de croissance des figures de corrosion. Celles-ci se développent essentiellement dans le plan, et leur contour représente réellement la limite d'une attaque. Comme beaucoup de figures disparaissent ou deviennent irrégulières au cours de l'attaque, on ne peut avoir qu'un très petit nombre de mesures en repérant un certain nombre d'entre elles, et en les mesurant avant et après. Une particularité de leur formation a permis de résoudre facilement le problème.

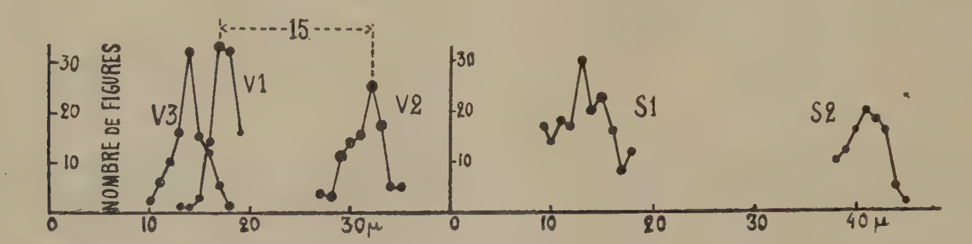
Une lame de muscovite est marquée d'un repère sur ces deux faces, par exemple rayée en croix, puis clivée. Si après attaque on resuperpose les feuillets, et qu'on élimine les portions externes par clivage afin de faciliter l'observation, il reste en contact deux faces corrodées. Celles-ci se trouvaient en continuité dans le cristal, si l'on néglige la très petite épaisseur disparue au cours de l'attaque. Si elles ont été exactement remises en place, et c'est d'ailleurs un moyen de le contrôler, un grand nombre de figures de l'une et l'autre face se superposent. Elles ne peuvent coïncider, puisqu'elles sont renversées les unes par rapport aux autres, ce qui permet de les distinguer. Les deux figures, qui proviennent du même accident du réseau, quelle qu'en soit la nature, vide ou inclusion, sont presque toujours égales, comme on pouvait le prévoir.

---

(4) *J. Pharm. Chim.*, **2**, 1816, p. 302.
(5) *J. Pharm. Chim.*, **8**, 1845, p. 5.

On peut alors poursuivre l'attaque sur l'un des clivages, en marquant, pour plus de commodité, le côté qui ne porte pas de figures, qu'on éliminera avant de superposer à nouveau les lames de mica. Il s'est formé de nouvelles figures, d'autres ont disparu, mais une bonne partie se superpose encore à celles du clivage témoin. On mesure au micromètre oculaire, par exemple la plus grande dimension des figures, perpendiculairement au plan de symétrie

Chaque paire de figures donne trois chiffres : petite figure (avant la seconde attaque); grande figure (après la seconde attaque); différence (agrandissement par l'attaque). Les diagrammes montrent, en ν_1 pour les petites, en ν_2 pour les



grandes et en ν_3 pour les différences, la fréquence numérique des différentes dimensions mesurées de μ en μ. On constate, comme on peut ici le voir sur ces trois diagrammes, relatifs à la muscovite de Villeneuve (Canada), qu'on peut aussi bien prendre la différence des dimensions de plus grande fréquence, avant et après, que la différence revenant le plus souvent entre deux figures accouplées. On peut donc légitimement utiliser des diagrammes comme S_1 et S_2, relatifs à la muscovite de Salta (Argentine), bien plus commodes à établir et utilisant la même face si l'on veut pour deux attaques successives. Ce qui permet de généraliser la méthode.

Parmi plus de cent muscovites précédemment étudiées, celles qui donnent les plus petites figures, celles qui donnent les plus grandes; les plus désagrégées et les moins désagrégées, donc les termes extrêmes de la corrosion apparente, ont été examinées par cette méthode. La première attaque était d'une minute et demie à cinq minutes; la seconde, de deux minutes, donne en μ par minute :

Batizou en Lubersac (Corrèze) 10; Alstead (N. Y., États-Unis) 15; Hitterö (Norvège) 16; Salta (Argentine) 18; Ambatofotsikely (Madagascar) 26; Rives de la Mer Blanche 27. Les résultats varient un peu dans le même échantillon : une muscovite de Villeneuve (Canada) a donné 14 et 23. Ces chiffres peuvent sembler disparates; mais ils constituent une grande amélioration sur ceux que donnent les mesures par pesée avant et après attaque. A titre d'exemples, et sans qu'elles aient la moindre signification générale, les pertes de poids suivantes % ont été obtenues par une attaque de deux minutes, succédant à une attaque préliminaire d'une minute et demie : Batizou 22; Alstead 2; Hitterö 7,7; Salta 4,2; Ambatofotsikely 1,6; Mer Blanche 7; Villeneuve 2,2 %. Les spécimens avaient été pris à côté de ceux ayant servi aux essais précédents,

sur les mêmes lames. De tels nombres n'ont aucune constance, même approchée, et en particulier le mica de Batizou est habituellement l'un des moins attaquables : l'influence des déformations mécaniques, des inclusions, des lacunes du cristal et en général de tous les facteurs irrégulièrement répartis causant la désagrégation est ici prépondérante. La mesure de la croissance des figures de corrosion élimine ces facteurs accidentels et les variations proviennent surtout de celles du réseau cristallin vraisemblablement des substitutions isomorphes qui en diminuent la régularité, et de la répartition plus ou moins régulière de ces substitutions.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'eau sur l'acétate complexe de glucinium.* Note de Mlle **Marie-Louise Quinet**.

L'acétate complexe de glucinium, signalé par G. Urbain et H. Lacombe [1], de formule $(CH^3CO^2)^6Be^4O$, a toujours été considéré comme insoluble dans l'eau.

a. J'ai d'abord cherché à préparer ce complexe par une autre méthode que celle d'Urbain et Lacombe. Comme l'a fait E. Spaeth [2] pour obtenir certains acétates anhydres, j'ai fait agir l'anhydride acétique sur les sels hydratés de glucinium suivants :

Chlorure de glucinium hydraté $Cl^2Be, 4H^2O$; *chlorure basique* non encore signalé, $Cl^2Be, (HO)^2Be, 3H^2O$ que j'ai obtenu, de façon un peu paradoxale, en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux pendant six heures à 100° sur le chlorure de glucinium hydraté $Cl^2Be, 4H^2O$.

Ces deux corps sont attaqués par l'anhydride acétique à la température de 40°. Tout l'acide chlorhydrique se dégage sous forme de fines bulles gazeuses. Il y a souvent surfusion et le précipité apparaît brusquement en octaèdres très nets. Les réactions peuvent s'écrire

$$(1)\quad 4Cl^2Be, 4H^2O + 4(CH^3CO)^2O \rightarrow (CH^3CO^2)^6Be^4O + 2CH^3CO^2H + 8ClH + 11H^2O,$$

$$(2)\quad 2[Cl^2Be, (HO)^2Be, 3H^2O] + 4(CH^3CO)O \rightarrow (CH^3CO^2)^6Be^4O + 4ClH + 5H^2O + 2CH^3CO^2H.$$

Dans la réaction (2), la quantité d'eau contenue dans le chlorure basique est moindre que dans la réaction précédente; elle est entraînée par l'acide chlorhydrique, ce qui donne une excellente méthode de préparation de l'acétate complexe.

L'action de l'anhydride acétique sur le chlorure de glucinium hydraté est souvent *explosive*.

b. Carbonate basique sec $CO^3Be, 2(HO)^2Be$. — Cette préparation est très

---

(1) *Comptes rendus*, **133**, 1901, p. 874.

(2) *Monatsh. für Chem. Mineral.*, **33**, 1912, p. 235.

commode, car il n'y a presque pas excès d'eau :

$$4[CO^3Be, 2(HO)^2Be] + 12(CH^3CO)^2O \rightarrow 3[(CH^3CO^2)^2Be^4O] + 4CO^2 + 5H^2O + 6CH^3CO^2H.$$

c. *Nitrate hydraté de glucinium à 40°.*

$$4(NO^3)^2Be, 3H^2O + 4(CH^3CO)^2O \rightarrow 3[(CH^3CO^2)^2Be^4O] + 8NO^3H + 7H^2O + 2CH^3CO^2H.$$

Mais ici il y a réaction secondaire et décomposition, par l'anhydride acétique, de l'acide nitrique libéré avec formation de vapeurs nitreuses et d'eau. L'eau, étant en quantité plus grande que dans les réactions précédentes et restant dans le milieu, attaque les octaèdres formés; il faut donc prendre la précaution de retirer les produits cristallisés dès qu'ils apparaissent pour éviter leur décomposition. La méthode est donc moins bonne que les précédentes.

d. *Sulfate* $SO^4Be, 4H^2O$ *à* 50°. — Il y a formation, par l'action de l'anhydride acétique, d'acide sulfurique qui ne s'échappe pas à 50° et retient l'eau formée; la solution brunit très fortement et donne finalement des produits de condensation de composés non saturés.

Je me suis assurée que l'on obtient les mêmes composés bruns en faisant agir l'acide sulfurique pur et concentré sur les mêmes proportions d'anhydride acétique.

Le composé du glucinium est ainsi mélangé de résines difficiles à séparer.

Remarque. — Ces réactions différencient nettement les sels de glucinium des sels de magnésium. En effet, j'ai vérifié que le sulfate de magnésium hydraté est sans action sur l'anhydride acétique à 50° dans les mêmes conditions.

De plus, nous avons signalé (³) que l'on obtient, par cette méthode, des chlorures acides et des nitrates ainsi que des chloroacétates et des nitroacétates de magnésium.

b. En possession de ce complexe du glucinium, j'ai étudié, sur ce corps, l'action de l'eau à différentes températures.

On admettait jusqu'à présent (⁴) que l'eau n'avait pas d'action sur ce composé : les cristaux surnagent le liquide, qui ne les mouille pas.

J'ai mesuré, dans les suspensions de ces corps dans l'eau à 20°, l'acidité de la solution en fonction du temps, après filtration du solide non encore attaqué. La composition du solide restant, demeure constante et correspond toujours à celle de l'acétate complexe d'Urbain, mais les courbes d'acidité libre en fonction du temps montrent que l'acidité de la solution augmente avec le temps jusqu'à ce que tout le corps soit transformé en sel soluble.

On voit que la quantité d'acide formé est plus grande au début de l'attaque dans les mélanges où il y a le plus de substance solide en contact de l'eau. Le terme final de la réaction correspond à 59 % d'acide, ce qui conduit à écrire la

---

(³) L.-J. Olmer et M.-L. Quinet, *Bull. Soc. Chim.*, 5ᵉ série, **1**, 1934, p. 1579.
(⁴) G. B. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 1817.

réaction

$$(CH^3CO^2)^6Be^4O + 2H^2O \rightarrow (CH^3CO^2)^2Be^4O^3 + 4CH^3CO^2H.$$

Il se forme donc un autre acétate complexe de glucinium, non signalé jusqu'à présent, soluble dans l'eau et dans l'acide acétique dilué. A l'ébullition, l'eau attaque complètement l'acétate complexe en moins d'une heure; l'acide acétique libéré dans la réaction (1) est entraîné par la vapeur d'eau et il reste le corps $(CH^3CO^2)^2Be^4O^3$ [CH^3CO^2 %, calc. 58,41; tr. 58,5].

L'action de l'eau est donc une réaction de décomposition totale, assez lente à la température de 20°, plus rapide à chaud, qui donne naissance à un nouvel acétate complexe soluble dans l'eau.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Caractérisation de quelques homologues du thiophène dans les huiles sulfurées françaises.* Note de M. **Pierre Chabrier** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les calcaires bitumineux d'Orbagnoux (Ain), pyrogénés vers 450°, donnent toute une gamme de composés liquides dont la courbe de distillation s'échelonne de 65° à 420° environ. Ces produits renferment une forte proportion de soufre variant de 10 à 14 % suivant la fraction analysée.

Des gisements de schistes ou de calcaires bitumineux, dont la pyrogénation conduit à des huiles fortement sulfurées, se rencontrent en diverses régions. Les plus connus sont ceux de Seefeld dans le Tyrol, de Besano, Varèse, Brecchia en Italie, de Syzran en Russie, dont aucune des huiles sulfurées ne renferme une proportion de soufre aussi élevée que celles d'Orbagnoux.

L'étude chimique des huiles sulfurées a été relativement peu poussée; les huiles sulfurées françaises en particulier sont très peu connues. Dodonow et Sojchestwenska [1] signalent la présence de thiophène, méthylthiophène et de 2.3-diméthylthiophène dans les huiles sulfurées de Syzran (Russie).

Scheibler et Retig [2] caractérisent le propyl-3 thiophène et l'isopropyl-2 thiophène dans les huiles sulfurées d'Acheusu et de Seefeld (Tyrol).

Examen des huiles sulfurées d'Orbagnoux. — L'huile brute déshydratée se présente sous forme d'un liquide brunâtre possédant une faible fluorescence verte, d'une densité très voisine de l'unité, le plus souvent légèrement supérieure. Fraîchement distillée, l'huile, d'abord jaune clair, se colore assez rapidement en brun sous l'influence combinée de l'air et de la lumière.

Sa teneur moyenne en soufre est voisine de 12 %. Certains échantillons renferment des traces de produits phénoliques solubles dans les alcalis dont la proportion n'excède généralement pas 0,5 %. On ne décèle aucune trace de produits basiques. La recherche qualitative de l'azote est le plus souvent négative. L'indice d'iode moyen est d'environ 130.

---

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2202.

(2) *Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 1198.

Ces huiles, comme le confirme leur analyse élémentaire, sont presque exclusivement constituées par les trois éléments : carbone, hydrogène, soufre, qui paraissent principalement associés sous forme des combinaisons suivantes : 1° dérivés thiophéniques et vraisemblablement hydrothiophéniques; 2° carbures d'hydrogène éthyléniques; 3° carbures d'hydrogène saturés; 4° composés aromatiques; 5° dérivés soufrés n'appartenant pas au groupe des thiophènes ou hydrothiophènes.

Ces deux derniers groupes de composés n'existant qu'en de faibles proportions.

Dans cette Note, nous n'examinerons que la portion thiophénique, nous limitant à la fraction d'huile distillant entre 115° et 145°.

Leclère et Leclère ([3]) signalent que l'on peut isoler par sulfonation ménagée la partie thiophénique des huiles sulfurées d'Orbagnoux; cependant, ils ne caractérisent aucun homologue du thiophène.

Comme il n'est pas possible de séparer par rectification les homologues du thiophène à l'état de pureté par suite de la formation d'azéotropes, nous opérons sur des portions fractionnées de 10° en 10° à la colonne Robert.

Chaque fraction ne renferme généralement pas qu'un seul homologue du thiophène, mais la proportion de l'un d'eux est toujours suffisamment dominante pour permettre sa caractérisation ultérieure.

Principe de la méthode utilisée pour la caractérisation des homologues du thiophène. — Chaque portion d'huile est traitée en milieu benzénique par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique. Dans ces conditions, le noyau thiophénique est seul affecté, à l'exclusion du noyau aromatique et il se forme un mélange de thiénylcétones.

$$R{-}C\underset{S}{\lozenge} + CH^3COCl \xrightarrow{SnCl^4} R{-}C\underset{S}{\lozenge}COCH^3 + ClH$$

Les thiénylcétones sont séparées du milieu réactionnel d'abord par entraînement à la vapeur d'eau, puis par distillation sous vide et transformées en semicarbazones afin d'éliminer la partie non cétonique (produits de condensation). Elles sont régénérées ensuite de leurs semicarbazones, puis rectifiées sous vide.

On prépare alors les oximes, qui sont séparées par cristallisation fractionnée dans le cyclohexane jusqu'à point de fusion constant.

A partir de l'oxime pure, on regénère la cétone par hydrolyse acide; cette cétone est rectifiée sous vide afin de déterminer son point d'ébullition, puis on en prépare la semicarbazone et la *para*-nitrophénylhydrazone.

L'oxime est de plus analysée (dosage C. H. N. S.). Chaque homologue du thiophène, séparé sous forme de thiénylcétone, se trouve ainsi caractérisé par

([3]) *Comptes rendus,* 194, 1932, p. 286.

le point d'ébullition de la cétone, les points de fusion de l'oxime, de la semicarbazone, et de la *para*-nitrophénylhydrazone. Cela permet de choisir avec certitude parmi les isomères de position possibles.

Les composés suivants ont été caractérisés :

Portion distillant sous pression ordinaire.	Homologue du thiophène.	Points de fusion. Oxime.	Semicarbazone.	*p*-nitrophénylhydrazone.	Proportion approximative d'homologues du thiophène dans la portion.
115°-125°.........	S, CH^3	128°	232°	209°	40 %
125-135.........	S, C^2H^5	112	216	191	10
135-145.........	CH^3, S, CH^3	80	220	173	45

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de quelques hydroxyméthylène-cétones aromatiques.* Note de Mlle **Marthe Montagne** et M. **Maurice Roch**, présentée par Marcel Delépine.

Si l'on ne tient pas compte de l'isomérie géométrique et de la tautomérie, l'acétophénone et ses homologues ne peuvent donner qu'un seul dérivé hydroxyméthylénique :

$$(1) \quad C^6H^5—CO—CH^2—R + H—COOC^2H^5 + Na \rightarrow C^6H^5—CO—C(R)=CHONa + C^2H^5OH.$$

Au contraire les cétones de type $C^6H^5—(CH^2)^n—CH^2—CO—CH^3$ peuvent donner théoriquement deux hydroxyméthylène-cétones, selon que le groupement hydroxyméthylénique $>$CHOH se fixe sur le CH^2 voisin du groupe carbonyle ou sur le CH^3 terminal.

Parmi ces dérivés, seuls ceux de la benzylacétone avaient déjà été étudiés. H. Rupe et H. Müller [1], condensant cette cétone avec l'éthylate de sodium sec en suspension dans l'éther anhydre, ont obtenu deux hydroxyméthylène-cétones (séparées sous forme de sel de cuivre), dont l'une avec un rendement de 80 %, à laquelle ils attribuent la formule (I). Le dérivé isomère, isolé dans ce cas en petite quantité, ne se forme pas lorsqu'on utilise d'autres agents de condensation (sodium pulvérisé, amidure de sodium).

$$\underset{(I)}{C^6H^5—CH^2—\underset{\underset{CHOH}{\|}}{C}—CO—CH^3}, \qquad \underset{(II)}{C^6H^5—CH^2—CH^2—CO—CH=CHOH.}$$

(1) *Helv. Chim. Acta*, 4, 1921, p. 841.

Nous avons condensé la phénylacétone avec l'ester formique en utilisant, comme Rupe et Müller, une suspension d'éthylate sec dans l'éther absolu. Dans ces conditions, nous avons isolé, avec de bons rendements, une seule série de dérivés correspondant à un seul composé hydroxyméthylénique, auquel il faut attribuer la formule $C^6H^5-CH^2-CO-CH=CHOH$, homologue du composé (II).

En effet l'acétate d'énol de l'hydroxyméthylène-phénylacétone ($É_3$ 155-160°) donne, par hydrogénation catalytique, une cétone ($É_{23}$ 121-122°), qui a été identifiée par sa semicarbazone (F 148-150°) avec la benzyléthylcétone.

$$(2)\quad C^6H^5-CH^2-CO-CH=CH-OCOCH^3 + H^2 \rightarrow C^6H^5-CH^2-CO-C^2H^5 + CH^3COOH.$$

Ce résultat, assez surprenant dans le cas de la phénylacétone, qui possède un groupe méthylénique activé par le radical phényle en α, nous a amenés à reprendre le travail de Rupe et Müller sur la benzylacétone qui, d'après ces auteurs, conduirait à une hydroxyméthylène-cétone de structure (I).

En suivant le mode opératoire de ces auteurs, nous avons isolé comme eux, avec un bon rendement, un sel de cuivre *bleu d'acier*, bien cristallisé, F 187°, (F 184° d'après R. et M.) et préparé divers dérivés (benzoate F 72-73°, dérivé aniliné, F 147-148° instantané) dont les points de fusion sont voisins de ceux indiqués par eux. Il semble donc que nous ayons bien eu en mains la même hydroxyméthylène cétone que Rupe et Müller, celle qu'ils décrivent comme produit principal de la réaction.

Pour élucider la structure de ce composé nous avons, comme dans le cas de la phénylacétone, hydrogéné catalytiquement son acétate. Suivant qu'on a affaire à une hydroxyméthylène-cétone de structure (I) ou de structure (II), l'hydrogénation de son acylate d'énol doit conduire respectivement à la cétone (III) ou à la cétone (IV). Rupe et Müller, de l'hydrogénation du benzoate, avaient conclu à la formation de la cétone (III).

$$\underset{\text{(III)}}{C^6H^5-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH^3} \qquad \underset{\text{(IV)}}{C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CH^3}$$

Nous avons fait la synthèse des deux cétones (III) et (IV) en hydrogénant catalytiquement les cétones éthyléniques correspondantes. Les deux cétones (III) et (IV) sont très différentes; la cétone (III) bout à 115° sous 14mm, elle a une odeur agréable caractéristique; sa semicarbazone fond bien à 115-116°. La cétone (IV) bout à 124° sous 14mm; sa semicarbazone a un point de fusion très mal défini, compris, suivant le mode de préparation, entre 100 et 135°.

A partir du sel de cuivre (F 187°) de l'hydroxyméthylène-benzylacétone, nous avons préparé un acétate d'énol cristallisé, F 32°, qui fournit, par hydrogénation, une cétone ($É_{19}$ 130-132°), dont l'odeur ne rappelle en rien celle de la cétone (III). La semicarbazone fond entre 101 et 105° et présente, à

la recristallisation, les difficultés rencontrées avec la semicarbazone de la cétone (IV); un mélange avec cette dernière semicarbazone ne présente pas d'abaissement du point de fusion, tandis que le mélange avec la semicarbazone de la cétone (III) fond vers 85°. On en conclut que l'hydrogénation de l'acétate d'énol (F 32°) conduit à la cétone (IV); l'hydroxyméthylène-benzylacétone doit donc avoir la constitution (II).

Dans le but de prouver indiscutablement cette structure, nous avons préparé le sel de sodium de l'hydroxyméthylène-benzylidène-acétone (V). La réduction ménagée de ce sel devait nous conduire au sel de sodium de l'hydroxyméthylène-benzylacétone, de structure (II), d'où nous pouvions passer aux dérivés caractéristiques : sel de cuivre, acétate, benzoate,

$$\underset{(V)}{C^6H^5-CH=CH-CO-CH=CHONa} + H^2 \rightarrow C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH=CHONa.$$

Nous avons pu effectuer cette réduction, mais nous avons renoncé à cette méthode simple à cause de l'importante résinification de la benzylidène-acétone par l'éthylate. Nous avons alors préparé l'anilinométhylène-benzylidène-acétone, corps jaune orangé, bien cristallisé, F 154°, qui, après fixation de H^2, en présence de nickel Raney, nous a donné le dérivé aniliné attendu, suivant le schéma (3)

$$(3)\quad C^6H^5CH=CH-CO-CH=CHNHC^6H^5 + H^2 \rightarrow C^6H^5CH^2CH^2COCH=CHNHC^6H^5.$$

Ce dérivé aniliné, jaune citron, F 147-148° (instantané), est identique à l'anilinométhylène-benzylacétone dérivé de l'acétate d'énol F 32°.

En résumé, les composés hydroxyméthyléniques que nous avons obtenus à partir de la phénylacétone et de benzylacétone correspondent à la structure (II).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de réactifs basiques sur l'anhydride, l'imide ou l'anile αα-diphénylsuccinique.* Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mlle **France Soudan**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide αα-diphénylsuccinique, dont l'un de nous a fait connaître la préparation [1], présente deux fonctions acide α et β liées à des carbones très inégalement substitués

$$(\alpha)\ CO^2H-C(C^6H^5)^2-CH^2-CO^2H\ (\beta).$$

Des mesures de pH de solutions hydroalcooliques des deux types d'esters-acides isomères indiquent qu'en raison du caractère polaire marqué des deux radicaux

---

[1] F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057.

phénylés le carboxyle en α, situé dans la position la plus encombrée, est légèrement plus fort que le carboxyle en β. Or la plupart des diacides très dissymétriques connus jusqu'à présent ont inversement leur carboxyle le plus faible près du carbone le plus substitué. Il était alors intéressant d'étudier l'action de réactifs basiques divers sur l'anhydride, l'imide ou l'anile αα-diphénylsuccinique et de voir si l'empêchement stérique ne modifierait pas, d'une façon appréciable, le sens dans lequel la réaction doit normalement s'effectuer, compte tenu de l'inégalité des deux fonctions acide. Les résultats obtenus ont été les suivants :

I. Alors que l'action des alcools (en présence ou non de SO^4H^2) sur l'anhydride αα-diphénylsuccinique conduit presque exclusivement à la formation de l'α-acide β-ester du type $CO^2H—C(C^6H^5)^2—CH^2CO^2R$, il est remarquable que l'action de CH^3ONa sur ce même anhydride donne au contraire environ 62 % de β-acide α-ester pour 38 % d'α-acide β-ester. L'action de C^2H^5ONa aboutit par contre à un résultat inverse : 31 % de β-acide α-ester pour 69 % d'α-acide β-ester. Certes la règle de Blaise (l'estérification l'emporte sur la salification) [2] est bien respectée dans le cas du méthylate, puisque c'est la fonction acide la plus forte qui, malgré l'empêchement stérique, est plus particulièrement estérifiée; mais le comportement inverse de l'éthylate est à remarquer et il n'en reste pas moins qu'il y a une différence profonde, ce que l'on ne constate pas dans les cas semblables, entre l'action des alcools d'une part et celle de leurs dérivés sodés d'autre part.

II. L'action des bases aminées, ammoniac, diéthylamine, aniline, éthylaniline sur le même anhydride suit bien la règle d'Anschütz [3] (le groupement amidé se fixant sur le carbonyle correspondant au carboxyle le plus faible) et donne les α-acides β-amides (ou anilides) attendus. Toutefois il faut noter que dans l'action de l'ammoniac la formation de l'α-acide β-amide est accompagnée de celle d'au moins 15 °/₀ de son isomère le β-acide α-amide.

III. L'action des bases alcalines, soude, potasse ou baryte, sur l'anile αα-diphénylsuccinique (F 163°) donne principalement l'α-acide β-anilide à côté seulement de 7 à 10 % du β-acide α-anilide isomère. De même l'action de la soude sur l'αα-diphénylsuccinimide conduit surtout à l'α-acide β-amide. Ces deux résultats sont assez inattendus, car la règle de l'empêchement stérique ferait plutôt prévoir l'inverse.

IV. En plus de l'anile signalée ci-dessus, de nombreux dérivés nouveaux répondant à la formule générale $A—C(C^6H^5)^2—CH^2—B$, dans laquelle A et B sont des fonctions diverses, ont été préparés au cours de ce travail. Nous en donnons ci-après les points de fusion instantanés :

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, **21**, 1899, p. 716.

([3]) *Ann. der Chem.*, **354**, 1907, p. 121.

A.	B.	F.	A.	B.	F.
CO^2CH^3	$CO^2C^2H^5$	89-90°	$CO^2C^2H^5$	CO^2CH^3	113-114°
CO^2CH^3	$CONH^2$	170-171	$CONH^2$	CO^2CH^3	134-135
CO^2H	$CONHC^6H^5$	191-192	$CONHC^6H^5$	CO^2H	157-158
CO^2CH^3	$CONHC^6H^5$	204-206	$CONHC^6H^5$	CO^2CH^3	106-108
CO^2H	$CONH^2$	166-168	CO^2OCCH^3	CO^2CH^3	86-87
$CO^2C^2H^5$	$CONH^2$	126-127	$CO^2C^2H^5$	$CONHC^6H^5$	155
CN	CO^2CH^3	79-80	CO^2H	$CON(C^2H^5)C^6H^5$	155
$CONH^2$	$CONHC^6H^5$	163	$CO^2C^2H^5$	$CON(C^2H^5)C^6H^5$	95-96
CN	$CONHC^6H^5$	193-195	CN	$CON(C^2H^5)^2$	126
CO^2H	$CON(C^2H^5)^2$	180-182	CO^2CH^3	$CON(C^2H^5)^2$	88

V. La détermination de la constitution de plusieurs de ces dérivés a présenté quelques difficultés. Pour un grand nombre elle était basée sur l'action des bases aminées vis-à-vis des chlorures, soit des β-acides α-esters, soit des α-acides β-esters diphénylsucciniques. Or, les chlorures de ce deuxième type se transposent aisément en leurs isomères du premier type, quand on les prépare à chaud par la méthode habituelle au chlorure de thionyle, sans préjudice d'une formation importante d'anhydride. Mais, en préparant *à froid* les dits chlorures par action de $SOCl^2$ en solution éthérée sur les sels d'argent correspondants, rigoureusement secs, on évite toute transposition et les constitutions ainsi déterminées par cette méthode le sont avec grande chance de certitude.

VI. Il faut signaler de plus, fait un peu inattendu, que tous les esters-amides (ou anilides) préparés au cours de ce travail (à part naturellement ceux dont la fonction amide est disubstituée), se cyclisent très aisément et presque instantanément en imide ou en anile sous l'action des alcalis à température modérée. Ce n'est qu'à température plus élevée que l'alcali agit de nouveau sur l'imide ou l'anile formée pour donner un acide-amide (ou -anilide), dont la constitution n'est plus alors nécessairement la même que celle de l'ester-amide ou -anilide de départ. Cette aptitude à la cyclisation, sous l'action de réactifs provoquant au contraire l'ouverture du cycle montre que, dans la série αα-diphénylsuccinique, les deux fonctions A et B doivent être dans l'espace particulièrement rapprochées l'une de l'autre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés des halogénométhyl-2 coumaranes.*

Note de M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les halogénométhyl-2 coumaranes

—CH^2X (X = Cl ou Br)
O

peuvent être préparés à partir de l'acétate de l'*o*-allylphénol par la suite des

réactions : fixation de l'halogène sur la double liaison, alcoolyse de la fonction ester, et enfin cyclisation par HOK à 30 %. Les rendements définitifs sont de 50 % pour le chlorure et de 75 % pour le bromure (1).

Le chlorure se forme encore dans l'addition de l'acide hypochloreux au dérivé allylique (environ 10 %), opération qui conduit surtout à la chlorhydrine, de laquelle on passe à l'hydroxyméthyl-2 coumarane. Enfin ce dernier alcool, par traitement à Br^3P en présence de pyridine, redonne le bromure avec un rendement de 70 % (2).

L'étude de ces composés a été entreprise dans le but de connaître la stabilité du noyau dihydrofuranique ainsi que la mobilité de l'atome d'halogène.

Stabilité de l'hétérocycle. — La présence d'une liaison double dans ce noyau ne modifie pas, d'une façon sensible, les résultats observés dans l'action des halogénures de tétrahydrofurfuryle sur le magnésium ou le sodium (3). La réaction peut encore s'écrire

$$\text{(coumarane)—}CH^2X + 2\,Me \rightarrow XMe + C_6H_4(—CH—CH{=}CH^2)(—OMe)$$

Dans le cas où X = Cl et Me = Mg et dans l'éther anhydre à l'ébullition, il se forme 60 % d'*o*-allylphénol, caractérisé par ses constantes et sa phényluréthane, F 116° (4).

Si X = Cl et Me = Na, au sein du toluène bouillant on isole 63 % de phénol *o*-allylé (essais sur 0,1 mol.).

Mobilité de X. — Comme dans la plupart des éthers oxydes β-halogénés, cette mobilité est faible. Mais, à l'inverse des halogénures de méthyltétrahydrofurane, l'élimination de XH est aisée en milieu alcalin et conduit au méthylbenzofurane (II).

CH²X — O ; =CH² — O (I) ; CH³ — O (II)

Action de l'acétate de potassium. — Par chauffage de 18^h d'un mélange de bromure et d'acétate de potassium, en présence de INa comme catalyseur, on obtient 15 % de méthylcoumarone et l'acétine souillée de bromure. On purifie par traitement à HOK concentrée et isole enfin l'*hydroxyméthyl*-2

(1) H. Normant, *Thèse* et *Ann. de Chimie*, 11e série, **17**, 1942, p. 346.

(2) R. Paul et H. Normant, résultats inédits.

(3) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, **2**, 1935, p. 751 ; **53**, 1933, p. 424.

(4) Claisen, *Ann. der Chem.*, **418**, 1919, p. 69.

coumarane $C^9H^{10}O^2$ avec un rendement voisin de 50 %. Les constantes de cet alcool sont $É_{9,5}$ 138°,5; D^8_{16} 1,181; N^8_D 1,5648.

Phényluréthane. — Elle se sépare du mélange benzène-éther de pétrole en fines aiguilles F 71-72° (N % 5,23; théorie 5,20).

L'huile résiduelle, reprise par une solution d'éther et d'éther de pétrole, abandonne de nouvelles aiguilles fusibles à 115° (N % 5,21).

Les réactions précédentes, effectuées sur l'acétate d'argent, ont donné la seule uréthane fondant à 115°.

Acétate de méthyl-2 coumarane. — L'acétylation pyridinée de l'alcool ou par le chlorure d'acétyle en présence de $CH^3—CO^2Na$, au bain-marie, fournit l'ester avec un rendement quantitatif. C'est un liquide d'odeur agréable présentant les constantes $É_{10}$ 146°; D^{11}_{16} 1,166; N^{11}_D 1,5289.

Benzoate de méthyl-2 coumarane. — Obtenu en chauffant un mélange d'alcool, de chlorure de benzoyle et de benzène sec avec CO^3K^2 : $É_{9,5}$ 213 (non corrigé); aiguilles (éther, éther de pétrole); F 63°

Méthyl-2 benzofurane C^9H^8O. — On transforme le coumaranyl-carbinol en bromure par action de Br^3P en présence de pyridine. Le distillat brut est versé dans une solution alcoolique chaude de HOK (rendement final 74 %).

Les constantes sont en bon accord avec celles que donne la littérature.

La structure méthylène-coumarane (I) de ce composé, admise par Adams (5) et contestée par Claisen (6), doit être rejetée.

En effet son oxydation à l'anhydride sélénieux fournit :

a. en milieu alcoolique : le *benzofurfural*, identifié par sa phénylhydrazone F 136°-137° (7),

b. et au sein de l'anhydride acétique : l'*acétate de benzofurfuryle*, $É_{14}$ 149-150°; D^{14}_{16} 1,185; N^{14}_D 1,5550, qui est rapidement saponifié par la baryte en *benzofuryl-carbinol* $É_{14}$ 149-150°; D^{13}_{16} 1,178; N^{13}_D 1,5874 qui n'a pas cristallisé, mais caractérisé par son *p*-nitrobenzoate F 145-146° (7) et sa *phényluréthane* F 111° (benzène, éther de pétrole).

La pyrolyse de l'acétate de méthyl-α coumarane, effectuée en dirigeant les vapeurs sur du coton de verre, chauffé à 510° conduit, entre autres produits, au méthyl-2 benzofurane.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Relation entre l'absorption par l'atmosphère et la visibilité.* Note (1) de M. **Henri Dessens**, présentée par M. Charles Fabry.

La diminution de la visibilité quand l'éloignement augmente est attribuée à trois causes :

---

(5) Adams et Rindfusz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 648.

(6) *Ber. d. chem. Ges.*, 53, 1920, p. 322.

(7) Tadeus et Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 1275.

(1) Séance du 3 avril 1944.

l'absorption propre de la lumière par les constituants de l'atmosphère;

l'absorption par diffusion : diffusion par les molécules d'air (Rayleigh-Cabannes) et diffusion par les aérosols (Rocard etc.);

le voile atmosphérique provenant de ces diffusions.

Or des observations indiquent ([2]) que, parfois, la visibilité des lointains est supérieure à la visibilité maxima qui résulterait de la seule diffusion par l'air pur. D'autre part le rôle de l'absorption vraie, par la vapeur d'eau par exemple, n'a pas été bien déterminé. Pour certains auteurs, « l'atmosphère est moins transparente lorsqu'elle est humide que quand elle est sèche »; pour d'autres ([3]) « c'est en général l'air le plus humide qui est le plus transparent ».

Nous allons montrer que, dans certains cas, des visibilités supérieures au maximum calculable d'après la théorie de Rayleigh-Cabannes sont observables, grâce à une augmentation du contraste due à l'absorption vraie (sans diffusion).

Si b est la brillance de 1^{cm} d'épaisseur d'atmosphère, et k le coefficient d'absorption de l'atmosphère, la brillance de l cm de voile atmosphérique est $B = b/k(1 - e^{-kl})$. Pour une épaisseur infinie d'atmosphère, cette brillance vaudrait $B_0 e = b/k$. La brillance apparente du but éloigné, de brillance propre B_0 est

$$B_a = B_0 e^{-kl} + \frac{b}{k}(1 - e^{-kl}).$$

L'augmentation de certains contrastes lointains lorsque k augmente par suite d'une absorption vraie (b et l constants) provient de ce que le voile $b/k(1 - e^{-kl})$ est alors une fonction décroissante de k.

Le contraste est susceptible d'augmenter lorsque le but éloigné se profile en clair sur un ciel sombre; ceci se produit pour une montagne enneigée éclairée par le Soleil dans l'observation visuelle, ou, pour une colline recouverte de verdure, dans la photographie infrarouge. Nous pouvons confondre (Hugon, *Sc. et Ind. Photogr.*, mai 1930), pour de longues portées optiques, la brillance du ciel à l'horizon avec la brillance limite b/k. Le but se détache alors avec un contraste

$$C = \frac{B_a - B_\infty}{B_\infty} = \frac{B_a}{B_\infty} - 1$$

positif dans le cas envisagé. En explicitant B_a et B_∞, on obtient

$$C = e^{-kl}\frac{B_0 - \frac{b}{k}}{\frac{b}{k}} = C_0 e^{-kl}.$$

C_0 étant le contraste que l'on observerait au but. C augmente avec k si la dérivée

---

([2]) Duclaux, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1329; **198**, 1934, p. 1524.

([3]) Duclaux, *Journ. de Phys.*, 7e série, **6**, 1935, p. 401.

dC/dk est positive, donc si $l - B_0/b(kl-1)$ est positive, ou, en posant $L = 1/k$,

$$l < L\frac{B_0}{B_0 - \frac{b}{k}} \quad \text{ou} \quad l < L\left(1 + \frac{1}{C_0}\right).$$

Le contraste est donc augmenté par une absorption vraie supplémentaire si la distance d'observation l est inférieure à $L[1 + 1/C_0)]$. Pour que la limite de visibilité l' soit améliorée, il faut qu'elle soit inférieure à cette limite; l' étant la distance donnant le plus petit contraste perceptible

$$C' = C_0 e^{-kl'}, \qquad l' = L \operatorname{Log}\frac{C_0}{C'},$$

la condition à réaliser peut s'exprimer en fonction du contraste C_0

$$l' < L\left(1 + \frac{1}{C_0}\right) \quad \text{ou} \quad 1 + \frac{1}{C_0} > \operatorname{Log}\frac{C_0}{C'}.$$

En prenant (4) 0,03 pour valeur de C', le contraste au but C_0 doit être inférieur à 0,42. Par exemple, en lumière orangée, avec $l = 300^{km}$ et $C_0 = 0,32$, le contraste lointain passe de 0,042 à 0,050 lorsque k augmente de $0,66.10^{-7}$ (valeur théorique pour l'air pur) à $1,0.10^{-7}$.

Il n'est donc pas indispensable, pour expliquer certains accroissements de visibilité, de rectifier de 20 % les coefficients de la formule Rayleigh-Cabannes (5); l'absorption vraie peut être la cause de cet accroissement. Il y aurait même parfois intérêt à photographier des arêtes éloignées en utilisant un matériel (filtre et émulsion) réagissant vers le maximum d'une bande d'absorption.

L'absorption par la vapeur d'eau est très sensible dans le jaune, région spectrale très efficace dans l'observation visuelle. Cette absorption peut augmenter sensiblement certains contrastes; elle atténue dans tous les cas le voile atmosphérique; c'est l'impression de limpidité ainsi produite qui fait dire : « l'air est très limpide, il va pleuvoir »; cette observation courante est donc justifiée.

Observations au sujet de la Note de M. Dessens,
par M. **Jacques Duclaux.**

Dans la Note qui précède, M. Dessens établit un résultat curieux, dont il faudra toujours tenir compte dans les études de la transparence atmosphérique. La portée de ce résultat est très générale. En effet la méthode de M. Dessens consiste à considérer comme indépendantes l'une de l'autre la brillance de

(4) Duclaux, *C. R. Réunions de l'Institut d'Optique*, 1931, p. 38.
(5) Duclaux, *Journ. de. Phys.*, 7e série, 6, 1935, p. 401.

l'atmosphère et son absorption. Son premier calcul est donc applicable à tous les cas de diffusion, même sans absorption vraie, du moment que la distribution de la lumière diffusée n'est pas isotrope autour de l'élément diffusant; et même dans un sens un peu différent, au cas de la diffusion moléculaire, puisque le rapport de la brillance de l'air avec son absorption varie avec l'angle compris entre la direction de la lumière incidente et la direction d'observation.

Il n'est pas encore certain, cependant, que le calcul de M. Dessens explique les cas de visibilité à grande distance. Il ne semble s'appliquer qu'au cas où l'objet vu est plus brillant que le fond du ciel; or on constate des visibilités anormales aussi bien pour des objets sombres que pour des objets clairs. De plus, le calcul s'applique aux contrastes entre l'objet et le fond du ciel, mais non aux contrastes entre objets terrestres tous situés à la même distance. Or ce qu'il y a de plus remarquable lorsque l'atmosphère est très limpide, c'est non pas le contraste avec le ciel (contraste, qui est beaucoup plus fort avant le lever ou après le coucher du Soleil), mais la netteté des détails terrestres dont l'apparition est le signe d'une augmentation *générale* des contrastes. Cette augmentation n'est d'ailleurs pas localisée dans le spectre, ce qui empêche de l'attribuer à une bande d'absorption comme celle de la vapeur d'eau.

L'exemple numérique donné par M. Dessens n'est pas très convaincant, car pour l'obtenir il faut confondre la brillance du ciel à l'horizon avec la brillance limite pour une épaisseur d'air infinie. Or ceci n'est exact que pour des radiations de longueur d'onde assez courte. Avec le chiffre de M. Dessens ($k = 0,66 . 10^{-7}$), pour une épaisseur d'air normal de 350^{km}, la brillance diffère encore de 10 % de la limite. Or le chiffre de 350^{km} est rarement dépassé; c'est à très peu près l'épaisseur totale d'air traversée, jusqu'à la limite de l'atmosphère par le rayon qui, parti du sommet du Puy de Dôme, efffeure la cime du Mont Blanc. Il serait intéressant de refaire le calcul pour d'autres coefficients d'absorption; il est possible que, dans certains cas, l'augmentation de contraste soit plus grande encore que celle qu'a calculée M. Dessens. Je crois que de toute manière il faut diminuer les coefficients d'absorption théoriques ([1]), mais cela n'empêche pas que, dans des cas particuliers, une augmentation d'absorption puisse expliquer certains faits aussi bien qu'une diminution.

PALÉONTOLOGIE. — *Nouveau genre d'Éponge siliceuse fossile et remarques sur la classification des Hexactinellides*. Note de Mlle **Lucette Hérenger**, présentée par M. Charles Jacob.

Parmi les échantillons de Spongiaires recueillis par le D[r] Bataller dans le Crétacé de Catalogne, j'ai déjà décrit quelques genres nouveaux et signalé

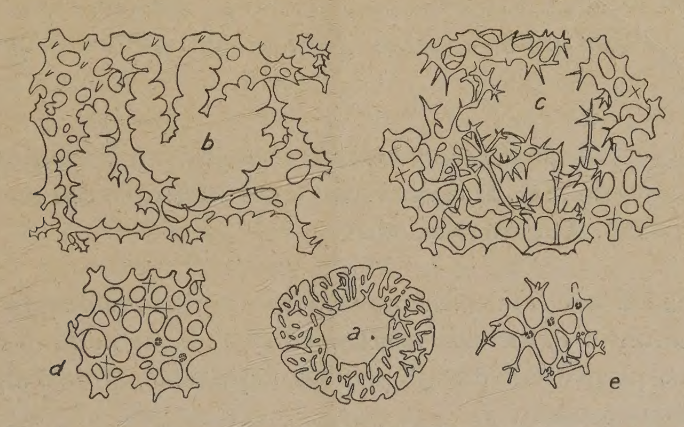
([1]) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 491.

l'intérêt de certains gisements, particulièrement de celui de l'Aptien de Can Casanyes Castellet [1]. Le dernier envoi du Dr Bataller comporte précisément de nombreux Spongiaires de cette région, dont une dizaine d'exemplaires d'une magnifique conservation, que j'attribue à un genre nouveau, le genre *Moretia*.

Cette très belle Éponge se présente sous forme de cornet étroit ou de coupe très évasée, aux parois sillonnées de canaux exhalants et inhalants capricieusement anastomosés. Les faces externe et interne du cornet se différencient par leur aspect, leurs pores et leur squelette. Tandis que la face interne ou exhalante est lisse et percée de gros pores de diamètre et de disposition quelconque, la face inhalante est irrégulièrement boursouflée et les pores y sont logés au fond de sillons séparant les pustules de la surface. Ces pores inhalants sont recouverts d'un réseau cortical très lâche, constitué par des hexactines déformés, dont les branches tangentielles à la surface sont très développées, alors que les autres s'atrophient pour donner des épines plus ou moins longues. Ainsi constituée, cette face extérieure de l'Éponge rappelle, par la délicatesse de son squelette, une sorte de dentelle serrée transversalement par des fils de fronce.

Le squelette essentiel est un réseau dictyonal robuste et très régulier, sauf au niveau des pores où les hexactines perdent leur régularité pour acquérir des rayons très minces et hérissés de piquants.

Mais le fait le plus notable, c'est que l'on peut observer ici, parmi les hexactines à nœuds pleins qui constituent l'ensemble du réseau spiculaire, quelques rares hexactines dont les nœuds sont au contraire ajourés et consolidés par de



Moretia elegans nov. gen. nov. sp. — *a*, système canalifère sur le bord du cornet ($^1/_2$); *b*, pores inhalants et réseau cortical; *c*, modifications du réseau essentiel au niveau des pores; *d* et *e*, réseau dictyonal profond montrant les deux types d'hexactines. (Figures *b*, *c*, *d* et *e* : $\times$ 20.)

petites poutrelles disposées suivant les arêtes d'un octaèdre. Ce détail de structure est connu sous le nom de *lychnisque*, et c'est en se basant sur sa présence exclusive ou prédominante que Schrammen avait proposé une division com-

(1) L. Hérenger, *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 23, 1942. Pour les généralités sur les Éponges siliceuses fossiles, cf. L. Moret, *Mém. Soc. Géol. France*, 9e série, no 5, 1926.

mode des Hexactinellides dictyonines en *Lychniscosa* (formes à lychnisques) et *Hexactinosa* (formes sans lychnisques).

L'observation que nous venons de rapporter conduit donc à faire certaines réserves au sujet de la classification des Hexactinellides. Notre genre *Moretia*, qui possède quelques traits de Ventriculitidés, famille de *Lychniscosa*, n'est d'ailleurs pas seul à présenter cette anomalie. C'est précisément dans cette même famille (Moret, *loc. cit.*, p. 208), que se trouve le genre *Pachyteisma* du Jurassique supérieur, chez lequel seuls les hexactines de la profondeur du squelette sont pourvus de lychnisques, ceux du cortex, très épaissis, en étant dépourvus. Nous pourrions encore citer d'autres Hexactinellides du Jurassique supérieur (genres *Placotelia*, *Discophyma*, *Cavispongia*) et du Cénomanien, chez lesquelles se retrouve une disposition analogue.

L'examen du réseau squelettique amène à penser que, dans ces divers cas, la présence de lychnisques est un caractère primitif et qu'un empâtement secondaire de silice les a fait disparaître en quelques points, *in vivo*. Ajoutons que cet empâtement n'est pas, comme on pourrait nous l'objecter, le fait de la fossilisation, puisque, à côté des hexactines épaissis, d'autres sont au contraire restés très grêles et ont conservé les plus fins détails de leur structure.

C'est pourquoi, nous basant sur cette remarque, nous conviendrons de conserver provisoirement ce groupe des *Lychniscosa* et d'y placer toutes les formes litigieuses chez lesquelles se rencontrent les deux types de spicules, même lorsque les hexactines à lychnisques n'y sont représentés que par quelques exemplaires.

ALGOLOGIE. — *Sur le déplacement des* Closterium (*Desmidiées*) *cultivés sur gélose*. Note ([1]) de MM. **Robert Lami**, **Jean Portier** et **Maurice Serpette**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Nous avons étudié ([2]) la constitution des sécrétions mucilagineuses produites par une Desmidiée, *Closterium acerosum* Schrank, et indiqué leur structure. Ces sécrétions permettent d'expliquer les déplacements de l'algue et la piste circulaire qu'elle produit.

Cultivé sur gélose, ce *Closterium* présente un déplacement général laissant, à la surface de la gélose, des pistes d'une netteté absolue, en forme de cercles souvent parfaits, quelquefois superposés ou accolés. Ces pistes ressortent bien sous un éclairage latéral par suite du relief qui les caractérise et quelquefois aussi, dans les cultures impures, par la déchirure du voile bactérien plus opaque.

La courbure de ces pistes est en relation évidente avec la carène arquée de

---

([1]) Séance du 17 avril 1944.

([2]) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 117.

ce *Closterium*. Cependant la mesure du rayon de courbure des pistes fournit, pour cette espèce, des valeurs comprises entre 850 et 1000^{μ}, et la mesure du plus petit rayon de courbure de l'algue donne, pour des individus bien symétriques, des valeurs toujours supérieures à 1250^{μ}. Le rayon de courbure de l'algue étant plus grand que celui de la piste, l'algue se déplace donc tangentiellement à sa piste, ou oscille autour d'une telle position. Au mouvement de translation s'ajoute en effet une oscillation autour d'un axe, perpendiculaire au substratum, situé à environ 1/7 de la longueur de l'algue, à partir de l'extrémité sécrétrice.

Les observations vitales montrent que l'extrémité sécrétrice, en contact avec le substratum, décrit une courbe sinusoïdale de faible amplitude (10^{μ}), homothétique de celle décrite par l'extrémité non sécrétrice dans un rapport voisin de 7, et dont le tracé apparaît nettement par l'aspect sinueux du filament sécrété.

A 17° C., l'algue parcourt de 1 à 5^{μ} à la minute à la surface du milieu gélosé, plus ou moins gênée par la tension capillaire du film aqueux qui tend à l'appliquer sur la gélose. Nous avons observé la division d'une cellule donnant naissance à deux cellules-filles qui se sont écartées de 290^{μ} en 2 heures, soit une vitesse moyenne d'éloignement de $1^{\mu},25$ à la minute. L'algue se déplace ainsi de sa longueur en 4 à 5 heures et parcourt une piste circulaire de 1000^{μ} en 3 à 4 jours. Après passage par un maximum, la vitesse diminue, puis devient nulle quand la cellule va se diviser. On peut observer une même piste jalonnée par plusieurs cellules-filles dont le nombre, en tenant compte, de la période de division, permet d'apprécier l'âge de la culture. Il arrive cependant qu'une cellule-fille s'échappe de la piste primitive pour en produire une nouvelle.

La piste est formée du filament sécrété par l'algue à l'une de ses extrémités. Au contact du milieu de culture, les matières pectiques sécrétées précipitent et cette production exerce sur la cellule une pression suffisante pour la faire progresser. Le mouvement résultant est régulier, car la sécrétion est unipolaire, et prend la direction imposée par la forme de l'algue.

Si la sécrétion est bipolaire, généralement alternative, comme chez *Closterium moniliforme* Ehrenb., l'algue décrit alors une piste irrégulière. En milieu liquide, ce *Closterium* présente un balancement par culbutes successives dues à une sécrétion bipolaire de mucilage. Dans de mêmes conditions le *Closterium acerosum* oscille seulement sur son extrémité sécrétrice. Les forces produites par le foisonnement du mucilage suffisent à rompre continuellement l'équilibre de la plante et à la déplacer.

La séance est levée à 16h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1944.

Actualités scientifiques et industrielles 947. Physique et chimie théoriques, IV. *Le calcul symbolique et quelques applications à la physique et à l'électricité,* par Robert Potier et Jacques Laplume. Paris, Hermann et Cie, 1943; 1 vol. 25cm,5.

Contributions à l'étude phytosociologique de la Corse. Le massif du Renoso, par René de Litardière et G. Malcuit. Paris, Paul Lechevalier, 1926; 1 vol. 25cm (présenté par M. A. Chevalier).

Id. *Les montagnes de la Corse orientale entre le Golo et le Tavignano*, par René de Litardière. Extrait des *Archives de Botanique,* Tome II, Mém, no 4. Rennes, Imprimerie Oberthur, 1928; 1 vol. 25cm (présenté par M. A. Chevalier).

Id. *Les hêtraies de l'Incudine,* par René de Litardière et G. Malcuit. Extrait des *Archives de Botanique.* Tome III, Mém. no 4, 1929. Lille, Société d'Édition du Nord; 1 fasc. 25cm (présenté par M. A. Chevalier).

Id. *Esquisse de la végétation de la Punta di Fornello,* par René de Litardière et G. Malcuit. Extrait des *Archives de Botanique.* Tome IV. Mém. no 5, 1931. Lille, Société d'Édition du Nord; 1 fasc. 25cm (présenté par M. A. Chevalier).

Nouvelles contributions à l'étude de la flore de la Corse, par René de Litardière. Extrait des *Archives de Botanique.* Tome II, Mém. no 1, 1928; Tome III, Mém. no 3, 1929; Tome IV. Mém. no 2, 1930; Tome IV, Mém. no 3, 1930; Tome IV, Mém. no 4, 1930. Lille, Société d'Édition du Nord; 5 fasc. 25cm (présenté par M. A. Chevalier).

Prodrome de la flore de la Corse, par John Briquet et continué par René de Litardière. Tome II, partie 2; Tome III, partie 1. Paris, Paul Lechevalier, 1936 et 1938; 2 vol. 25cm (présenté par M. A. Chevalier).

Memorias del Instituto Geológico y Minero de España. *La Cordillera del Rif,* par P. Fallot y A. Marin. Tomo I et II. Madrid, Gráficas reunidas, S. A., 1939; 2 vol. 24cm,5.

Instituto Geológico y Minero de España. *La Cordillera del Rif. Atlas,* Escala de 1 : 50000, par P. Fallot y A. Marin. Madrid, Publicado par el Instituto Geológico y Minero de España, de acuerdo con los trabajos de la Comisión de Estudios Geológicos en Marruecos. *Topografia de los hojas publicadas* par el depósito de la guerra; 1 vol. 60cm,5 × 46cm.

